



**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung  
einer Patentanmeldung**

**Aktenzeichen:** 100 48 720.3

**Anmeldetag:** 29. September 2000

**Anmelder/Inhaber:** Mitsubishi Polyester Film GmbH, Wiesbaden/DE

**Bezeichnung:** Transparente, flammhemmend ausgerüstete, hydrolysebeständige, hochtemperaturfeste, orientierte Folie aus einem kristallisierbaren Thermoplasten, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung

**IPC:** B 32 B, C 08 J, C 09 D

**Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.**

München, den 30. März 2001  
**Deutsches Patent- und Markenamt**  
**Der Präsident**  
Im Auftrag

Ebert

Transparente, flammhemmend ausgerüstete, hydrolysebeständige, hochtemperaturfeste, orientierte Folie aus einem kristallisierbaren Thermoplasten, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung

5 Die Erfindung betrifft eine transparente, flammhemmend ausgerüstete, hydrolysebeständige, hochtemperaturfeste, orientierte Folie aus einem Thermoplasten, deren Dicke im Bereich von 1 µm bis 350 µm liegt. Die Folie enthält mindestens ein Flammenschutzmittel und eine Kombination aus zwei verschiedenen Hydrolysestabilisatoren und zeichnet sich durch sehr gute optische und mechanische  
10 Eigenschaften sowie durch eine gute Verstreckbarkeit und eine wirtschaftliche Herstellung aus. Daneben zeigt die Folie eine sehr gute Hochtemperaturfestigkeit gemäß IPC TM 650 2.4.9 und eine hervorragende Hydrolysestabilität im Klimatest (1000 h bei 85°C und 95% relativer Feuchte). Die Erfindung betrifft ferner ein Verfahren zur Herstellung dieser Folie und ihre Verwendung.

15 Transparente Folie aus kristallisierbaren Thermoplasten mit einer Dicke zwischen 1 µm und 350 µm sind hinreichend bekannt.

20 Diese Folien sind nicht flammhemmend ausgerüstet und besitzen eine unzureichende Hydrolysestabilität im Klimatest, so dass sich weder die Folien noch die daraus hergestellten Artikel für Anwendungen eignen, wo ein Brandschutz bzw. Schwerentflammbarkeit in Kombination mit einer hohen Hydrolysebeständigkeit gefordert sind.

25 In der DE-A 2346 787 ist ein schwerentflammbarer Rohstoff beschrieben. Neben dem Rohstoff ist auch die Verwendung des Rohstoffs zur Herstellung von Folien und Fasern beschrieben. Bei der Herstellung von Folien mit dem dort beschriebenen phospholanmodifizierten Rohstoff zeigten sich folgende Defizite:

Der Rohstoff ist sehr hydrolyseempfindlich und muß sehr gut vorgetrocknet werden. Beim Trocknen des Rohstoffes mit Trocknern, die dem Stand der Technik entsprechen, verklebt der Rohstoff, so dass nur unter schwierigsten Bedingungen eine Folie herstellbar ist.

5

Die unter extremen, unwirtschaftlichen Bedingungen hergestellten Folien verspröden bei Temperaturbelastungen, d. h. die mechanischen Eigenschaften gehen aufgrund der Versprödung stark zurück, so dass die Folie unbrauchbar ist. Bereits nach 48 Stunden Temperaturbelastung tritt diese Versprödung auf.

10

In der GB-A 2 344 596 wird eine koextrudierte, orientierte, flammhemmend ausgerüstete, UV-stabilisierte ein- oder mehrschichtige PET-Folie beschrieben, die siegelbar sein kann. Die Folie hat eine Dicke von 5 bis 300 µm und enthält 0,5 bis 10 Gew.-% UV-Stabilisator und ein phosphorhaltiges Flammenschutzmittel, wobei der Phosphorgehalt in der ausgerüsteten Folie zwischen 0,05 Gew.-% und 10 Gew.-% liegt. Diese Folie zeichnet sich durch eine gute UV-Stabilität und durch eine gute Flammfestigkeit aus, zeigt aber eine extrem schlechte Hydrolysestabilität und eine schlechte Hochtemperaturfestigkeit gemäß IPC TM 650 2.4.9. Die Folie versprödet im Klimatest nach 168 Stunden bei 85°C und 95% relativer Feuchte so stark, dass keine mechanischen Eigenschaften messbar sind.

15

20

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, eine transparente, flammhemmend ausgerüstete, hydrolysebeständige, hochtemperaturfeste, orientierte Folie vorzugsweise mit einer Dicke von 1 – 350 µm bereitzustellen, die neben einer wirtschaftlichen Herstellung, einer guten Verstreckbarkeit, guten mechanischen sowie optischen Eigenschaften, vor allem eine flammhemmende Wirkung und insbesondere eine hervorragende Hydrolysestabilität im Klimatest sowie eine gute Hochtemperaturfestigkeit gemäß IPC TM 650 2.4.9 aufweist.

25

30

Eine flammhemmende Wirkung bedeutet, dass die transparente Folie in einer sogenannten Brandschutzprüfung die Bedingungen nach DIN 4102 Teil 2 und

insbesondere die Bedingungen nach DIN 4102 Teil 1 erfüllt und in die Baustoffklassen B 2 und insbesondere B1 der schwer entflammaren Stoffe eingeordnet werden kann. Des weiteren soll die Folie den UL-Test 94 "Horizontal Burning Test for Flammability of Plastic Material" bestehen, so dass sie in die Klasse 94 HB-0 eingestuft werden kann.

5

Eine gute Hochtemperaturfestigkeit gemäß IPC TM 650 2.4.9 bedeutet, dass die Folie nach 1000 Stunden bei 130°C im Trockenschrank nicht versprödet.

10 Eine gute Hydrolysebeständigkeit bedeutet, dass die Folie gemäß der Erfindung im Klimatest (Feuchte-Langzeittest) nach 1000 Stunden bei 85°C und 95% relativer Luftfeuchte im Autoklaven Reißfestigkeiten von >60 N/15mm in Längs- und Querrichtung aufweist.

15 Zu den guten optischen Eigenschaften zählt beispielsweise eine hohe Lichttransmission (> 80%), ein hoher Oberflächenglanz (> 100), eine niedrige Trübung (< 30%) sowie eine niedrige Gelbzahl (YID < 10).

20 Zu den guten mechanischen Eigenschaften zählt unter anderem eine hoher E-Modul ( $E_{MD} > 3200 \text{ N/mm}^2$ ;  $E_{TD} > 3500 \text{ N/mm}^2$ ) sowie gute Reißfestigkeitswerte (in MD > 100 N/mm<sup>2</sup>; in TD > 130 N/mm<sup>2</sup>).

Zu der guten Verstreckbarkeit zählt, dass sich die Folie bei ihrer Herstellung sowohl in Längs- als auch in Querrichtung hervorragend und ohne Abrisse orientieren läßt.

25

Zu der wirtschaftlichen Herstellung zählt, dass die Rohstoffe bzw. die Rohstoffkomponenten, die zur Herstellung der Folie benötigt werden, mit handelsüblichen Industrietrocknern, wie Vakuumtrockner, Wirbelschichttrockner, Fließbettrockner oder Festbettrockner (Schachtrockner), getrocknet werden können.

30 Wesentlich ist, dass die Rohstoffe nicht verkleben und nicht thermisch abgebaut werden. Die genannten Trockner arbeiten bei Temperaturen zwischen 100 und 170

°C, wo nach der Erwartung des Fachmanns flammhemmend ausgerüsteten Rohstoffe verkleben können und die Trockner und/oder Extruder so zusetzen, dass die abgebaute oder verklebte Masse herausgebrochen werden muß, so dass keine Folienherstellung möglich ist. Bei dem am schonensten trocknenden Vakuumtrockner durchläuft der Rohstoff einen Temperaturbereich von ca. 30 °C bis 130 °C bei einem Vakuu

5 mbar. Danach ist ein sog. Nachtrocknen in einem Hopper bei Temperaturen von 100 – 130 °C und einer Verweilzeit von 3 bis 6 Stunden erforderlich. Selbst hier können die nach dem Stand der Technik hergestellten flammhemmend ausgerüsteten Rohstoffe extrem verkleben.

10 Gelöst wird diese Aufgabe durch eine transparente, biaxial orientierte, teilkristalline Folie, vorzugsweise mit einer Dicke im Bereich von 1 bis 350 µm, die als Hauptbestandteil einen kristallisierbaren Thermoplasten, mindestens ein Flammenschutzmittel sowie mindestens eine Kombination von zwei verschiedenen

15 Hydrolysestabilisatoren enthält.

Die erfindungsgemäße transparente Folie enthält als Hauptbestandteil einen kristallisierbaren Thermoplasten.

20 Erfindungsgemäß versteht man unter kristallisierbaren Thermoplasten kristallisierbare Homopolymere, kristallisierbare Copolymere, kristallisierbare Compounds (Mischungen), kristallisierbares Rezyklat und andere Variationen von kristallisierbaren Thermoplasten.

25 Geeignete kristallisierbare bzw. teilkristalline Thermoplasten sind beispielsweise Polyethylenterephthalat, Polybutylenterephthalat, Polyethylenaphthalat, wobei Polyethylenterephthalat bevorzugt ist.

Die Standardviskosität SV (DCE) des Polyethylenterephthalates, gemessen in

30 Dichloressigsäure nach DIN 53728, liegt zwischen 600 und 1000, vorzugsweise zwischen 700 und 900.

Alle folgenden Gew.-% -Angaben beziehen sich auf die entsprechend ausgerüstete Schicht, sofern nichts anderes angegeben ist.

5 Die Folie gemäß der Erfindung enthält mindestens ein Flammschutzmittel, das über die sogenannte Masterbatch-Technologie direkt bei der Folienherstellung zudosiert wird, wobei die Konzentration des Flammschutzmittels im Bereich von 0,2 bis 30,0 Gew.-%, vorzugsweise von 0,5 bis 20,0 Gew.-%, liegt. Bei der Herstellung des Masterbatches wird im allgemeinen ein Verhältnis von Flammschutzmittel zu Thermoplast im Bereich von 60 zu 40 Gew.-% bis 10 zu 90 Gew.-% eingehalten.

10 Zu den typischen Flammschutzmitteln gehören Bromverbindungen, Chlorparaffine und andere Chlorverbindungen, Antimontrioxid, Aluminiumtrihydrate, wobei die Halogenverbindungen aufgrund der entstehenden halogenhaltigen Nebenprodukte nachteilig sind. Desweiteren ist die geringe Lichtbeständigkeit einer damit  
15 ausgerüsteten Folie neben der Entwicklung von Halogenwasserstoffen im Brandfall extrem nachteilig.

Geeignete Flammschutzmittel, die gemäß der Erfindung eingesetzt werden, sind beispielsweise organische Phosphorverbindungen wie Carboxyphosphinsäuren, deren  
20 Anhydride und Dimethyl-methylphosphonat. Erfindungswesentlich ist, dass die organische Phosphorverbindung im Thermoplast löslich ist, da andernfalls die geforderten optischen Eigenschaften nicht erfüllt werden.

Die erfindungsgemäßen Folien enthalten weiterhin eine Kombination aus mindestens  
25 zwei verschiedenen Hydrolysestabilisatoren. Diese werden beliebig ausgewählt aus der Gruppe der phenolischen Stabilisatoren, Carbodiimiden und Oxazolinen. Zu den phenolischen Stabilisatoren zählen insbesondere sterisch gehinderte Phenole, Thio-bisphenole, Alkyliden-bisphenole, Alkyl-phenole, Hydroxybenzyl-Verbindungen, Acyl-amino-phenole und Hydroxyphenylpropionate (entsprechende Verbindungen sind  
30 beispielsweise beschrieben in 'Kunststoffadditive', 2. Ausgabe, Gächter Müller, Carl

Hanser-Verlag). Zu den Carbodiimiden zählen insbesondere polymere Carbodiimide, wobei die aromatischen Polycarbodiimide bevorzugt sind.

5 Die Gesamtkonzentration an Hydrolysestabilisatoren liegt zwischen 0,1 Gew.-% und 16 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 - 14,0 Gew.-%.

10 Die Phenolischen Stabilisatoren werden in einer Menge von 0,05 bis 3 Gew.-%, insbesondere 0,15 bis 3,0 Gew.-% und mit einer Molmasse von mehr als 500 g/mol bevorzugt. Besonders bevorzugte phenolische Hydrolysestabilisatoren sind Mischungen aus Irganox® 1010 und Irgafos® 168 (Ciba Geigy, Basel, Schweiz), wobei das Mischungsverhältnis zwischen 10:90 und 90:10 (Massenverhältnis) liegt.

15 Die aromatischen polymeren Carbodiimide werden vorzugsweise in Konzentrationsbereichen zwischen 0,2 Gew.-% und 10 Gew.-%, insbesondere zwischen 0,3 Gew.-% und 8 Gew.-% eingesetzt. Besonders bevorzugt sind aromatische Polycarbodiimide mit Molekulargewichten von >3000 g/mol und einem Schmelzbereich von 60°C bis 110°C, wobei die Stabaxol® P Typen der Firma Rhein-Chemie bevorzugt werden.

20 In einer bevorzugten Ausführungsform enthält die Folie gemäß der Erfindung neben dem Flammschutzmittel 0,1 Gew.-% bis 6 Gew.-% Irganox B561 (ein Blend aus 80 Gew.-% Irgafos 168 und 20 Gew.-% Irganox 1010) oder 0,1 Gew.-% bis 6 Gew.-% Irganox B225 (ein Blend aus 50 Gew.-% Irgafos 168 und 50 Gew.-% Irganox 1010) und ggf. 0,2 Gew.-% bis 10 Gew.-% Stabaxol P.

25 Die erfindungsgemäße Polyethylenterephthalat-Folie kann sowohl einschichtig als auch mehrschichtig sein. In der mehrschichtigen Ausführungsform ist die Folie aus mindestes einer Kernschicht und mindestens einer Deckschicht aufgebaut, wobei insbesondere ein dreischichtiger A-B-A oder A-B-C Aufbau bevorzugt ist. Für diese  
30 Ausführungsform ist es wesentlich, dass das Polyethylenterephthalat der Kernschicht

eine ähnliche Standardviskosität besitzt, wie das Polyethylenterephthalat der Deckschicht(en), die an die Kernschicht angrenzt (angrenzen).

5 In einer besonderen Ausführungsform können die Deckschichten der mehrschichtigen Folie auch aus einem Polyethylenaphthalat Homopolymeren oder aus Polyethylenterephthalat-Polyethylenaphthalat Copolymeren oder einem Compound bestehen. In dieser Ausführungsform haben die Thermoplaste der Deckschichten ebenfalls ähnliche Standardviskositäten wie das Polyethylenterephthalat der Kernschicht.

10 In der mehrschichtigen Ausführungsform sind das Flammschutzmittel und die Hydrolysestabilisatoren vorzugsweise in der Basisschicht enthalten. Jedoch können nach Bedarf auch die Deckschichten mit Flammschutzmittel und Hydrolysestabilisatoren ausgerüstet sein. Anders als in der einschichtigen  
15 Ausführungsform bezieht sich hier die Konzentration der Additive auf das Gewicht der ausgerüsteten Schicht.

Die Folie kann auch mindestens einseitig mit einer kratzfesten Beschichtung, mit einem Copolyester oder mit einem Haftvermittler versehen sein.

20 Messungen ergaben, dass die Folie gemäß der Erfindung den Klimatest der Automobilindustrie (1000 Stunden bei 85°C und 95% relativer Luftfeuchte) besteht, d.h. die Reißfestigkeit liegt nach diesem Klimatest bei >60 N/15mm, was insbesondere in Kombination mit Flammschutz völlig überraschend war. Darüber hinaus ergaben  
25 Messungen, dass die erfindungsgemäße Folie bei Temperaturbelastungen von 130°C über einen Zeitraum von 1000 Stunden nicht versprödet. Diese Resultate sind wahrscheinlich auf die synergistische Wirkung von geeigneter Vorkristallisation, Vortrocknung, Masterbatch-Technologie und Hydrolyseschutzrüstung zurückzuführen.

30



Der Oberflächenglanz, gemessen nach DIN 67530 (Meßwinkel 20°) ist größer als 100, vorzugsweise größer als 120, die Lichttransmission L, gemessen nach ASTM D 1003, beträgt mehr als 80%, vorzugsweise mehr als 82% und die Trübung der Folie, gemessen nach ASTM D 1003, beträgt weniger als 30% , vorzugsweise weniger als 25%, welches für die erzielte Flammhemmung in Kombination mit ausgezeichneter Hydrolysestabilität überraschend gut ist.

Des weiteren ist die erfindungsgemäße Folie ohne Umweltbelastung und ohne Verlust der mechanischen Eigenschaften problemlos rezyklierbar.

Überraschenderweise erfüllen schon erfindungsgemäße Folien im Dickenbereich 1 – 350 µm die Baustoffklassen B2 und B1 nach DIN 4102 und den UL-Test 94.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Folie kann beispielsweise nach dem Extrusionsverfahren in einer Extrusionsstraße erfolgen.

Erfindungsgemäß wird das Flammschutzmittel und die Hydrolysestabilisatoren über die Masterbatch-Technologie zugegeben. Das Flammschutzmittel wird in einem Trägermaterial voll dispergiert. Als Trägermaterial kommen der Thermoplast selbst, wie z. B. das Polyethylenterephthalat oder auch andere Polymere, die mit dem Thermoplasten verträglich sind, in Frage.

Die Hydrolysestabilisatoren werden ebenfalls in einem Trägermaterial voll dispergiert. Auch hier kommen als Trägermaterial der Thermoplast selbst, wie z. B. das Polyethylenterephthalat oder auch andere Polymere, die mit dem Thermoplasten verträglich sind, in Frage.

Bevorzugt bei der Masterbatch-Technologie ist, dass die Korngröße und das Schüttgewicht der Masterbatche ähnlich der Korngröße und dem Schüttgewicht des Thermoplasten ist, so dass eine homogene Verteilung und damit homogene Eigenschaften erreicht werden.

Die Polyesterfolien können nach bekannten Verfahren aus einem Polyesterrohstoff mit ggf. weiteren Rohstoffen, dem Flammschutzmittel, den Hydrolysestabilisatoren und/oder weiteren üblichen Additiven in üblicher Menge von 0,1 bis max. 30 Gew.-% sowohl als Monofolie als auch als mehrschichtige, ggf. koextrudierte Folien mit  
5 gleichen oder unterschiedlich ausgebildeten Oberflächen hergestellt werden, wobei eine Oberfläche beispielsweise Partikel enthält und die andere Oberfläche keine Partikel enthält oder alle Schichten Partikel enthalten. Ebenso können eine oder beide Oberflächen der Folie nach bekannten Verfahren mit einer üblichen funktionalen Beschichtung versehen werden.

10 Erfindungswesentlich ist, dass die Masterbatche, welche das Flammschutzmittel und welche die Hydrolysestabilisatoren enthalten, vorkristallisiert bzw. vorgetrocknet werden. Diese Vortrocknung beinhaltet ein gradielles Erhitzen der Masterbatche unter reduziertem Druck ( 20 bis 80 mbar, vorzugsweise 30 bis 60 mbar, insbesondere 40  
15 bis 50 mbar ) und unter Rühren und gegebenenfalls ein Nachtrocknen bei konstanter, erhöhter Temperatur ebenfalls unter reduziertem Druck. Die Masterbatche werden vorzugsweise bei Raumtemperatur aus einem Dosierbehälter in der gewünschten Abmischung zusammen mit den Polymeren der Basis- und/oder Deckschichten und ggf. anderen Rohstoffkomponenten chargenweise in einem Vakuumtrockner, der im  
20 Laufe der Trocken- bzw. Verweilzeit ein Temperaturspektrum von 10 °C bis 160°C, vorzugsweise 20°C bis 150°C, insbesondere 30°C bis 130°C durchläuft, gefüllt. Während der ca. 6-stündigen, vorzugsweise 5-stündigen, insbesondere 4-stündigen Verweilzeit wird die Rohstoffmischung mit 10 bis 70 Upm, vorzugsweise 15 bis 65 Upm, insbesondere 20 bis 60 Upm gerührt. Das so vorkristallisierte bzw.  
25 vorgetrocknete Rohstoffgemisch wird in einem nachgeschalteten ebenfalls evakuierten Behälter bei 90° bis 180 °C, vorzugsweise 100°C bis 170°C, insbesondere 110°C bis 160°C für 2 bis 8 Stunden, vorzugsweise 3 bis 7 Stunden, insbesondere 4 bis 6 Stunden nachgetrocknet.

30 Bei dem bevorzugtem Extrusionsverfahren zur Herstellung der Folie wird das aufgeschmolzene Polymermaterial mit den Additiven durch eine Schlitzdüse extrudiert

und als weitgehend amorphe Vorfolie auf einer Kühlwalze abgeschreckt. Diese Folie wird anschließend erneut erhitzt und in Längs- und Querrichtung bzw. in Quer- und Längsrichtung bzw. in Längs-, in Quer- und nochmals und Längsrichtung und/oder Querrichtung gestreckt. Die Strecktemperaturen liegen im allgemeinen bei  $T_G + 10\text{ °C}$  bis  $T_G + 60\text{ °C}$  ( $T_G = \text{Glastemperatur}$ ), das Streckverhältnis der Längsstreckung liegt üblicherweise bei 2 bis 6, insbesondere bei 3 bis 4,5, das der Querstreckung liegt bei 2 bis 5, insbesondere bei 3 bis 4,5 und das der ggf. durchgeführten zweiten Längs- und Querstreckung liegt bei 1,1 bis 5. Die erste Längsstreckung kann ggf. gleichzeitig mit der Querstreckung (Simultanstreckung) durchgeführt werden. Anschließend folgt die Thermofixierung der Folie bei Ofentemperaturen von 180 bis 260 °C, insbesondere bei 220 bis 250 °C. Anschließend wird die Folie abgekühlt und gewickelt.

Es war mehr als überraschend, dass mittels Masterbatch-Technologie, einer geeigneten Vortrocknung und/oder Vorkristallisation und dem Einsatz von Hydrolysestabilisatoren eine schwerentflammbare, hydrolyse- und hochtemperaturstabile Folie mit dem geforderten Eigenschaftsprofil wirtschaftlich und ohne Verklebung im Trockner herstellbar ist.

Sehr überraschend war ebenfalls, dass bei diesem hervorragenden Resultat und den geforderten Eigenschaften Flammenschutz, Hydrolysestabilität und Hochtemperaturbeständigkeit der Gelbwert der Folie im Vergleich zu einer nicht ausgerüsteten Folie im Rahmen der Meßgenauigkeit nicht negativ beeinflusst ist.

- Es wurden kaum Ausgasungen, kaum Düsenablagerungen, keine Rahmenausdampfungen beobachtet, wodurch die Folie eine exzellente Optik aufweist und ein ausgezeichnetes Profil und eine hervorragende Planlage hat.
- Die erfindungsgemäße Folie zeichnet sich durch eine hervorragende Streckbarkeit aus, so dass sie verfahrenssicher und stabil auf high speed film lines bis zu Geschwindigkeiten von 420 m/min produktionssicher hergestellt werden kann.

Damit ist eine solche Folie auch wirtschaftlich rentabel.

Des weiteren ist sehr überraschend, dass auch das Regenerat wieder einsetzbar ist, ohne den Gelbwert der Folie negativ zu beeinflussen.

5 Durch die überraschende Kombination ausgezeichneter Eigenschaften eignet sich die erfindungsgemäße Folie hervorragend für eine Vielzahl verschiedener Anwendungen, beispielsweise für flexible Leiter in der Automobilindustrie, für Flachkabel, für flexible, gedruckte Schaltungen, für Kondensatoren, für Innenraumverkleidungen, für Messebau und Messeartikel, als Displays, für Schilder, für Schutzverglasungen von Maschinen und Fahrzeugen, im Beleuchtungssektor, im Laden- und Regalbau, als  
10 Werbeartikel, Kaschiermedium, für Gewächshäuser, Überdachungen, Außenverkleidungen, Abdeckungen, Anwendungen im Bausektor und Lichtwerbepprofile, Schattenmatten, Elektroanwendungen.

Die Erfindung wird im folgenden anhand von Ausführungsbeispielen näher erläutert.

15

Die Messungen der einzelnen Eigenschaften erfolgt dabei gemäß der folgenden Normen bzw. Verfahren:

#### **Meßmethoden**

20

##### **Klimatest (Feuchte-Langzeittest)**

Im Klimatest (Feuchte-Langzeittest) wird die Folie 1000 h bei 85°C und 95% relativer Luftfeuchte im Autoklaven gelagert. Nach dieser Lagerung wird die Reißfestigkeit in Längs- und Querrichtung nach ISO 527-1-2 gemessen. Die Reißfestigkeit muß bei >60  
25 N/15mm liegen, um die Anforderungen der Automobilindustrie zu erfüllen.

##### **Hochtemperaturfestigkeit**

Die Hochtemperaturfestigkeit wird gemäß IPC TM 650 2.4.9 nach 1000 h Temperung bei 130°C im Umlufttrockenschrank bestimmt. Nach dieser Temperung muß die  
30 Reißfestigkeit nach ISO 527-1-2 bei >60 N/15mm, liegen um die Anforderungen der Automobilindustrie zu erfüllen.

### **Oberflächenglanz**

Der Oberflächenglanz wird bei einem Meßwinkel von 20° nach DIN 67530 gemessen. Hierbei ist die 'Innenseite' die der Abzugswalze zugewandte Seite der Folie und die 'Außenseite' die der Abzugswalze abgewandte Seite der Folie.

5

### **Lichttransmission**

Unter der Lichttransmission ist das Verhältnis des insgesamt durchgelassenen Lichtes zur einfallenden Lichtmenge zu verstehen.

10 Die Lichttransmission wird mit dem Messgerät "® HAZEGARD plus" nach ASTM D 1003 gemessen.

### **Trübung**

15 Trübung ist der prozentuale Anteil des durchgelassenen Lichtes, der vom eingestrahnten Lichtbündel im Mittel um mehr als 2,5° abweicht. Die Bildschärfe wird unter einem Winkel kleiner 2,5° ermittelt.

Die Trübung wird mit dem Messgerät "HAZEGARD plus" nach ASTM D 1003 gemessen.

20

### **Oberflächendefekte**

Die Oberflächendefekte werden visuell bestimmt.

### **Mechanische Eigenschaften**

25 Der E-Modul und die Reißfestigkeit werden in Längs- und Querrichtung nach ISO 527-1-2 gemessen.

### **SV (DCE), IV (DVE)**

30 Die Standardviskosität SV (DCE) wird angelehnt an DIN 53726 in Dichloressigsäure gemessen.

Die intrinsische Viskosität (IV) berechnet sich wie folgt aus der Standardviskosität

$$IV (DCE) = 6,67 \cdot 10^{-4} SV(DCE) + 0,118$$

### Brandverhalten

- 5 Das Brandverhalten wird nach DIN 4102 Teil 2, Baustoffklasse B2 und nach DIN 4102 Teil 1, Baustoffklasse B1 sowie nach dem UL-Test 94 ermittelt.

### Beispiele

- 10 Die Additive zur Erzielung des Flammschutzes und des Hydrolyseschutzes wurden in Form von verschiedenen Masterbatchen zudosiert.

15 Das Masterbatch *MB1* setzt sich aus 6 Gew.-% des phenolischen Hydrolysestabilisators Irganox<sup>®</sup> B561 (ein Blend aus 80 Gew.-% Irgafos<sup>®</sup> 168 und 20 Gew.-% Irganox<sup>®</sup> 1010; Ciba Geigy, Basel, Schweiz). und 94 Gew.-% Polyethylenterephthalat zusammen. Das Masterbatch hat ein Schüttgewicht von 750 kg/m<sup>3</sup> und einen Erweichungspunkt von 69 °C.

20 Das Masterbatch *MB2* setzt sich aus 20 Gew.-% des Carbodiimid Hydrolysestabilisators Stabaxol<sup>®</sup> P (Rhein Chemie, Mannheim, Deutschland) und 80 Gew.-% Polyethylenterephthalat zusammen. Das Masterbatch hat ein Schüttgewicht von 750 kg/m<sup>3</sup> und einen Erweichungspunkt von 71 °C.

25 Das Masterbatch *MB3* setzt sich aus 20 Gew.-% Flammschutzmittel und 80 Gew.-% Polyethylenterephthalat zusammen. Bei dem Flammschutzmittel handelt es sich um die in Polyethylenterephthalat lösliche organische Phosphorverbindung Amgard<sup>®</sup> P 1045 der Fa. Albright & Wilson. Das Masterbatch hat ein Schüttgewicht von 750 kg/m<sup>3</sup> und einen Erweichungspunkt von 68 °C.

### Beispiel 1

- 30 Es wird eine 75 µm dicke, transparente Folie hergestellt, die als Hauptbestandteil Polyethylenterephthalat, 0,2 Gew.-% Siliciumdioxid (Sylobloc<sup>®</sup>, Grace, Worms,

Deutschland) als Antiblockmittel, 10 Gew.-% MB1 (0,6 Gew.-% Hydrolysestabilisator) und 10 Gew.-% MB3 (2 Gew.-% Flammschutzmittel) enthält.

5 Zwecks homogener Verteilung wird das Sylobloc, das im Polyethylenterephthalat nicht löslich ist, beim Rohstoffhersteller in das Polyethylenterephthalat eingearbeitet.

Das Polyethylenterephthalat, aus dem die transparente Folie hergestellt wird, hat eine Standardviskosität SV (DCE) von 810, was einer intrinsischen Viskosität IV (DCE) von 0,658 dl/g entspricht.

10

50 Gew.-% des Polyethylenterephthalates, 30 Gew.-% Polyethylenterephthalat-Rezyklat 10 Gew.-% MB1 und 10 Gew.-% MB3 werden bei Raumtemperatur aus separaten Dosierbehältern in einem Vakuumtrockner gefüllt, der von dem Einfüllzeitpunkt bis zum Ende der Verweilzeit ein Temperaturspektrum von 25 °C bis 15 130 °C durchläuft. Während der ca. 4-stündigen Verweilzeit wird das Rohstoffgemisch mit 61 Upm gerührt.

Das vorkristallisierte bzw. vorgetrocknete Rohstoffgemisch wird in dem nachgeschalteten, ebenfalls unter Vakuum stehenden Hopper bei 140 °C 4 Stunden 20 nachgetrocknet. Anschließend wird mit dem beschriebenen Extrusionsverfahren die 75 µm Monofolie hergestellt.

### Beispiel 2

25 Nach der Koextrusionstechnologie wird eine 75 µm dicke mehrschichtige Polyethylenterephthalat-Folie mit der Schichtreihenfolge A-B-A hergestellt, wobei B die Kernschicht und A die Deckschichten repräsentieren. Die Kernschicht ist 73 µm dick und die beiden Deckschichten, die die Kernschicht überziehen, sind jeweils 1 µm dick.

30 Das für die Kernschicht B eingesetzte Polyethylenterephthalat ist identisch mit dem aus Beispiel 1, enthält aber kein Siliciumdioxid (Sylobloc). Die Kernschicht enthält 10 Gew.-% MB1 (0,6 Gew.-% Hydrolysestabilisator) und 10 Gew.-% MB3 (2 Gew.-%

Flammschutzmittel), Hydrolysestabilisator und Flammschutzmittel sind demnach identisch zu Beispiel 1.

5 Das Polyethylenterephthalat der Deckschicht A ist identisch mit Polyethylenterephthalat aus Beispiel 1, d. h. der Deckschichtrohstoff ist mit 0,2 Gew.-% Siliciumdioxid ausgerüstet. Die Deckschichten enthalten 10 Gew.-% MB1 (0,6 Gew.-% Hydrolysestabilisator), aber kein Flammschutzmittel.

10 Für die Kernschicht werden 50 Gew.-% Polyethylenterephthalat, 30 Gew.-% Polyethylenterephthalat-Rezyklat und je 10 Gew.-% der Masterbatche MB1 und MB3 entsprechend Beispiel 1 vorkristallisiert, vorgetrocknet und nachgetrocknet. Der Deckschichtrohstoff und das Masterbatch für die Deckschichten werden analog der Kernschicht vorkristallisiert und getrocknet.

### 15 **Beispiel 3**

Entsprechend Beispiel 1 und Beispiel 2 wird eine koextrudierte 75 µm A-B-A-Folie hergestellt, wobei die Kernschicht B 71 µm und die Deckschichten A jeweils 2 µm dick sind.

20 Die Rezeptur der Kernschicht ist identisch mit der Rezeptur der Kernschicht in Beispiel 2, sie enthält also neben Polyethylenterephthalat Flammschutzmittel und Hydrolysestabilisator.

25 Die Rezeptur der beiden Deckschichten ist identisch mit der Rezeptur aus Beispiel 1, sie enthalten also Siliciumdioxid, Flammschutzmittel und Hydrolysestabilisator.

Die Rohstoffe und die Masterbatche für die Kernschicht und die Deckschichten werden entsprechend Beispiel 1 vorkristallisiert, vorgetrocknet und nachgetrocknet.

### 30 **Beispiel 4**



Analog Beispiel 1 wird eine 75 µm dicke Monofolie hergestellt. In Abänderung zu Beispiel 1 enthält die Folie noch 10 Gew.-% MB2, also 2 Gew.-% des Carbodiimids Stabaxol P. Das Masterbatch wird zusammen mit den anderen Rohstoffkomponenten wie in Beispiel 1 beschrieben vorgetrocknet.

5

#### **Beispiel 5**

Beispiel 2 wird wiederholt. In Abänderung zu Beispiel 2 enthält die Kernschicht zusätzlich 10 Gew.-% MB2 (2 Gew.-% Stabaxol P).

#### **10 Beispiel 6**

Analog Beispiel 1 wird eine 75 µm dicke Monofolie hergestellt, die 0,2 Gew.-% Siliciumdioxid (Sylobloc, Grace, Deutschland), 10 Gew.-% MB3 (2 Gew.-% Flammenschutzmittel) , 2 Gew.-% MB1 (0,12 Gew.-% Hydrolysestabilisator) und 10 Gew.-% MB2 anstelle MB1 und 10 Gew.-% MB2 (2 Gew.-% Stabaxol) enthält.

15

#### **Beispiel 7**

Nach der Koextrusionstechnologie wird analog Beispiel 2 eine 75 µm dicke mehrschichtige Polyethylenterephthalat-Folie mit der Schichtreihenfolge A-B-A hergestellt, wobei B die Kernschicht und A die Deckschichten repräsentieren. Die Kernschicht ist 73 µm dick und die beiden Deckschichten, die die Kernschicht überziehen, sind jeweils 1 µm dick.

20

Das für die Kernschicht B eingesetzte Polyethylenterephthalat ist identisch mit dem aus Beispiel 1, enthält aber kein Siliciumdioxid (Sylobloc). Die Kernschicht enthält im Unterschied zu Beispiel 2 10 Gew.-% MB2 (2 Gew.-% Hydrolysestabilisator Stabaxol) und 10 Gew.-% MB3 (2 Gew.-% Flammenschutzmittel), Hydrolysestabilisator und Flammenschutzmittel sind demnach identisch zu Beispiel 6.

25

Das Polyethylenterephthalat der Deckschicht A ist identisch mit Polyethylenterephthalat aus Beispiel 1, d. h. der Deckschichtrohstoff ist mit 0,2 Gew.-%

30

% Siliciumdioxid ausgerüstet. Die Deckschichten enthalten 10 Gew.-% MB1 (0,6 Gew.-% Hydrolysestabilisator), aber analog Beispiel 2 kein Flammschutzmittel.

5 Für die Kernschicht werden 50 Gew.-% Polyethylenterephthalat, 30 Gew.-% Polyethylenterephthalat-Rezyklat und je 10 Gew.-% der Masterbatche MB2 und MB3 entsprechend Beispiel 1 vorkristallisiert, vorgetrocknet und nachgetrocknet. Der Deckschichtrohstoff und das Masterbatch für die Deckschichten werden analog der Kernschicht vorkristallisiert und getrocknet.

10 **Vergleichsbeispiel 1**

Beispiel 1 wird wiederholt, jedoch auf die Zugabe eines Hydrolysestabilisators verzichtet. Die 75 µm dicke Monofolie enthält demnach neben Polyethylenterephthalat 0,2 Gew.-% Siliciumdioxid (Sylobloc, Grace, Deutschland) sowie 10 Gew.-% MB3 (2 Gew.-% Flammschutzmittel).

15

**Vergleichsbeispiel 2**

Beispiel 3 aus der GB-A 2 344 596 wird nachgearbeitet (75 µm Folie mit Flammschutzmittel und UV-Stabilisator).

20 Das Eigenschaftsprofil der hergestellten Folien ist in Tabelle 1 zusammengefasst.

Tab II 1: Eigenschaftsprofil der hergestellten Folien

	B1	B2	B3	B4	B5	B6	B7	VB1	VB2
Dicke	75	75	75	75	75	75	75	75	75
Glanz									
auße	160	165	165	160	170	155	170	160	150
innen	160	165	170	160	165	160	165	155	155
Lichttransmission	89	91	90	89	90	88	90	89	89
Trübung	14	3	3	13	2	14	3	14	13
Gelbzahl (YID)	16	1,4	1,3	1,6	1,3	1,6	1,3	1,6	1,7
E-Modul									
längs	4000	4100	4200	4100	4100	4000	4100	4000	4050
quer	5600	5500	5600	5650	5500	5500	5650	5700	5600
Reißfestigkeit									
längs	170	175	180	170	170	175	165	170	175
quer	280	275	270	285	285	270	270	270	275
Reißdehnung									
längs	170	165	170	165	160	165	170	165	170
quer	90	100	100	95	90	95	100	100	95
Flammstabilität (Brandkl.)	++	++	++	++	++	++	++	++	++
Hochtemperaturfestigkeit (130°C, 1000h)									
- Reißfestigkeit									
längs	90	95	85	130	135	110	115	0	0
quer	110	120	105	210	220	190	185	0	0
Klimatest (1000 h, 85°C, 95% rel.)									
- Reißfestigkeit									
längs	65	70	65	110	125	90	90	0	0
quer	80	85	75	140	155	130	125	0	0

++ erfüllt Brandklassen B1, B2 und UL-Test 94

5

10

15

20

25

5 Patentansprüche

1. Transparente, biaxial orientierte ein- oder mehrschichtige Folie, die als Hauptbestandteil einen kristallisierbaren Thermoplasten enthält und die mindestens eine Kombination von zwei verschiedenen Hydrolysestabilisatoren und ein Flammschutzmittel enthält.

10

2. Folie nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Hydrolysestabilisatoren ausgewählt werden aus einer oder mehreren der folgenden Verbindungsklassen: phenolische Stabilisatoren, Carbodiimide und Oxazoline.

15

3. Folie nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Hydrolysestabilisatoren in einer Gesamtmenge von 0,1 bis 16,0 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Schicht, in welcher sie vorhanden sind, eingesetzt werden.

20

4. Folie nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Kombination der Hydrolysestabilisatoren eine Mischung aus phenolischen Stabilisatoren ist.

25

5. Folie nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Kombination der Hydrolysestabilisatoren eine Mischung aus phenolischen Stabilisatoren und Carbodiimiden ist.

30

6. Folie nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass die phenolischen Stabilisatoren in einer Konzentration von 0,1 bis 6,0 Gew.-% und die Carbodiimide in einer Konzentration von 0,2 bis 10 Gew.-% (jeweils bezogen auf das Gewicht der der Schicht, in welcher der Stabilisator vorhanden ist) eingesetzt werden.

7. Folie nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass das Flammschutzmittel ausgewählt wird aus einer oder mehreren organischen Phosphorverbindungen.

5

8. Folie nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass das Flammschutzmittel in einer Menge von 0,2 bis 30,0 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Schicht, in welcher das Flammschutzmittel eingesetzt wird, enthalten ist.

10

9. Folie nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Folie mehrschichtig ist und aus einer Basisschicht B und mindestens einer Deckschicht A besteht.

15

10. Folie nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Hydrolysestabilisatoren und/oder das Flammschutzmittel in der Basisschicht und/oder der(den) Deckschichten enthalten ist (sind).

20

11. Folie nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass der kristallisierbare Thermoplast ein Polyethylenterephthalat Homopolymer, Polyethylennaphthalat Homopolymer, Polyethylenterephthalat-Polyethylennaphthalat Copolymer oder ein Polyethylenterephthalat-Polyethylennaphthalat Compound ist.

25

12. Folie nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Basisschicht und die Deckschicht(en) die gleichen oder verschiedene kristallisierbare Thermoplasten enthalten, wobei diese ausgewählt sind aus: Polyethylenterephthalat Homopolymer, Polyethylennaphthalat Homopolymer, Polyethylenterephthalat-Polyethylennaphthalat Copolymer und Polyethylenterephthalat-Polyethylennaphthalat Compound.

30

5 13. Folie nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass die Hydrolysestabilisatoren und ggf. das Flammschutzmittel bei der Folienherstellung als Masterbatch zugegeben wurde und das entsprechende Hydrolysestabilisatoren-Masterbatch und das Flammschutz-Masterbatch vor der Zugabe vorgetrocknet (vorkristallisiert) wurde.

14. Folie nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass sie eine Gesamtdicke von 1 bis 350 µm besitzt.

10 15. Transparente, biaxial orientierte ein- oder mehrschichtige Folie mit einer Gesamtdicke von 1 µm bis 350 µm, die als Hauptbestandteil einen kristallisierbaren Thermoplasten enthält und nach einer Klimabehandlung von 1000 Stunden bei 85°C und 95% relativer Luftfeuchte eine Reißfestigkeit von >60 N/15mm aufweist und die bei der Brandschutzprüfung die Bedingungen nach DIN 4102 Teil 1 und 2 erfüllt.

15 16. Verfahren zur Herstellung einer Folie nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man aufgeschmolzenes, kristallisierbares, thermoplastisches Polymermaterial durch eine ein- oder mehrschichtige Schlitzdüse extrudiert und auf einer Kühlwalze abschreckt, anschließend in Längs- und Querrichtung oder in Quer- und Längsrichtung oder in Längs-, in Quer- und nochmals in Längsrichtung und/oder Querrichtung streckt, thermofixiert und aufwickelt, wobei im Fall der einschichtigen Folie das kristallisierbare, thermoplastische Polymermaterial mindestens eine Kombination von zwei verschiedenen Hydrolysestabilisatoren und mindestens ein Flammschutzmittel enthält und im Fall der mehrschichtigen Folie mindestens das einer Schicht zugeordnete thermoplastische Polymermaterial mindestens eine Kombination von zwei verschiedenen Hydrolysestabilisatoren und mindestens ein Flammschutzmittel enthält.

5

17. Verwendung einer Folie nach einem der Ansprüche 1 bis 15 für flexible Leiter in der Automobilindustrie, für Flachkabel, für flexible, gedruckte Schaltungen, für Kondensatoren, für Innenraumverkleidungen, für Messebau und Messeartikel, als Displays, für Schilder, für Schutzverglasungen von Maschinen und Fahrzeugen, im Beleuchtungssektor, im Laden- und Regalbau, als Werbeartikel, Kaschiermedium, für Gewächshäuser, Überdachungen, Außenverkleidungen, Abdeckungen, im Bausektor, als Lichtwerbepprofile, Schattenmatten und in Elektroanwendungen.

## 5 Zusammenfassung

Die Erfindung betrifft eine transparente, flammhemmend ausgerüstete, hydrolysebeständige, hochtemperaturfeste, orientierte Folie aus einem Thermoplasten, deren Dicke vorzugsweise im Bereich von 1  $\mu\text{m}$  bis 350  $\mu\text{m}$  liegt. Die Folie enthält  
10 mindestens ein Flammschutzmittel und eine Kombination von mindestens zwei Hydrolysestabilisatoren und zeichnet sich durch sehr gute optische und mechanische Eigenschaften sowie durch eine gute Verstreckbarkeit und eine wirtschaftliche Herstellung aus. Daneben zeigt die Folie eine sehr gute Hochtemperaturfestigkeit  
15 gemäß IPC TM 650 2.4.9 und eine hervorragende Hydrolysestabilität im Klimatest (1000 h bei 85°C und 95% relativer Feuchte). Die Erfindung betrifft ferner ein Verfahren zur Herstellung dieser Folie und ihre Verwendung.